

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

EV689312737US

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
2 décembre 2004 (02.12.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/103546 A2

(51) Classification Internationale des brevets<sup>7</sup> : B01J 13/00

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/001223

(22) Date de dépôt international : 18 mai 2004 (18.05.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
03/06046 20 mai 2003 (20.05.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-  
DIA ELECTRONICS AND CATALYSIS [FR/FR]; Z.I. -  
26, rue Chef de Baie, F-17041 La Rochelle (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : CHANE-  
CHING, Jean-Yves [FR/FR]; 15, rue Suzanne, F-95600  
Eaubonne (FR). HARVEY, Howard [FR/FR]; 74, rue Al-  
bert Dhallene, F-93400 Saint-Ouen (FR).

(74) Mandataire : DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, Di-  
rection de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-Coq,  
F-93306 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,  
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: RARE EARTH PEROVSKITE COLLOIDAL DISPERSION AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Titre : DISPERSION COLLOIDALE D'UNE PEROVSKITE DE TERRE RARE ET SON PROCÉDE DE PRÉPARATION

(57) Abstract: The invention relates to a colloidal dispersion of a rare earth perovskite structured compound of formula  $\text{LnBO}_3$  (1) wherein Ln is at least one rare earth other than cerium alone and B is at least one element selected from the group including elements whose atomic number is 22 - 31, 40 - 51, 73 - 83 and aluminium. The dispersion is obtained by reacting a perovskite of formula (1), exhibiting elementary crystallites of a maximum of 500 nm with a monovalent acid having a pka ranging between 2.5 and 5.0; heating the mixture obtained at a temperature of 50 °C and 200 °C; and purification, if necessary, of the reactional medium thus obtained. The dispersion according to the invention can be used in the production of catalysts.

(57) Abrégé : L'invention concerne une dispersion colloïdale d'un composé de terre rare de structure perovskite et de formule  $\text{LnBO}_3$  (1) dans laquelle Ln est au moins une terre rare autre que le cérium seul et B est au moins un élément choisi dans le groupe comprenant les éléments de numéro atomique de 22 à 31, de 40 à 51, de 73 à 83 et l'aluminium. Cette dispersion est obtenue par réaction d'une perovskite de formule (1) et présentant des cristallites élémentaires de taille d'au plus 500 nm avec un acide monovalent présentant un pka compris entre 2,5 et 5,0; chauffage du mélange obtenu à une température comprise entre 50°C et 200°C; et purification, si nécessaire, du milieu réactionnel obtenu. La dispersion de l'invention peut être utilisée dans la préparation de catalyseurs.

WO 2004/103546 A2

DISPERSION COLLOÏDALE D'UNE PEROVSKITE DE TERRE RARE ET  
SON PROCÉDE DE PREPARATION

La présente invention concerne une dispersion colloïdale d'une  
5 perovskite de terre rare et son procédé de préparation.

On connaît des sols ou dispersions colloïdales de composés de terres  
rares, notamment des oxydes de terres rares, qui peuvent présenter un grand  
intérêt par exemple pour des applications en catalyse. Par contre, il n'existe  
pas actuellement de dispersions colloïdales de composés de terres rares sous  
10 forme perovskite. De telles dispersions pourraient avoir un intérêt dans  
diverses applications par exemple en catalyse, dans le magnétisme ou dans  
des matériaux d'électrodes de piles à combustibles.

L'objet de l'invention est de fournir un tel type de produit.

Dans ce but, la dispersion colloïdale d'un composé de terre rare selon  
15 l'invention est caractérisée en ce que le composé de terre rare est sous forme  
de colloïdes de structure perovskite et de formule



dans laquelle :

Ln est au moins une terre rare autre que le cérium seul;

20 B est au moins un élément choisi dans le groupe comprenant les éléments de  
numéro atomique de 22 à 31, de 40 à 51, de 73 à 83 et l'aluminium.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation d'une dispersion  
telle que définie ci-dessus, qui est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes  
suivantes :

- 25 - on met en présence une perovskite de formule (1) et présentant des  
cristallites élémentaires de taille d'au plus 500 nm avec un acide monovalent  
présentant un pka compris entre 2,5 et 5,0;  
- on chauffe le mélange obtenu à une température comprise entre 50°C et  
200°C;  
30 - on purifie si nécessaire le milieu réactionnel obtenu.

L'obtention de perovskites sous une forme colloïdale offre divers  
avantages : il s'agit en effet de produits de taille nanométrique à surface  
spécifique intéressante pour la catalyse, de matières premières utilisables pour  
l'élaboration de films ou de membranes échangeuses d'ions  $\text{O}^{2-}$  et ces  
35 dispersions peuvent constituer des fluides électro-rhéologiques ou magnéto-  
rhéologiques.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

Pour la suite de la description, le terme perovskite doit être pris au sens large pour désigner tout composé de formule chimique (1) donnée plus haut et présentant une structure cristallographique du type perovskite. L'expression dispersion colloïdale ou sol d'un composé de terre rare désigne tout système constitué de fines particules solides de dimensions colloïdales à base d'une terre rare, avec la structure perovskite, en suspension dans une phase liquide, lesdites particules pouvant en outre, éventuellement, contenir des quantités résiduelles d'ions liés ou adsorbés tels que par exemple des acétates, des citrates, des nitrates, des chlorures ou des ions ammonium ou sodium. Le pourcentage de ces ions liés ou adsorbés X, exprimé en rapport molaire  $X/Ln$  peut varier entre 0,01 et 1,5, plus particulièrement entre 0,01 et 0,6, étant entendu que ces valeurs sont données à titre d'exemple seulement. La dispersion peut contenir en outre des quantités résiduelles de composés de type  $Ln_2O_3$ ,  $Ln(OH)_3$ ,  $LnCO_3$ ,  $Ln(\text{acétate})_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$ ,  $B_vO_w$ , éventuellement sous forme colloïdale. On notera que dans de telles dispersions, la terre rare peut se trouver soit totalement sous la forme de colloïdes de perovskites, soit simultanément sous forme de colloïdes de perovskites, et d'autres formes diverses dissoutes du type ions  $Ln^{3+}$  ou de poly-ions  $Ln_xOH_y^{t+}$ .

Par terre rare on entend les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

Le premier objet de l'invention est la dispersion colloïdale à base d'une terre rare, avec la structure perovskite décrite plus haut et répondant à la formule (1). Dans cette formule, Ln désigne une ou plusieurs terres rares en combinaison, le cas du cérium présent comme terre rare unique étant exclu. La terre rare peut être plus particulièrement le lanthane ou encore le lanthane en combinaison avec le cérium. Dans le cas d'une combinaison lanthane/cérium, le rapport atomique  $La/(La + Ce)$  est de préférence d'au moins 0,5 et plus particulièrement d'au moins 0,7.

L'élément B qui est choisi parmi les éléments de numéro atomique de 22 à 31, de 40 à 51, de 73 à 83 et l'aluminium, peut être plus particulièrement le fer, le manganèse, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le chrome, le palladium, le platine et le cuivre. L'invention s'applique tout particulièrement au cas où B est le fer, le manganèse ou le cobalt. B peut être une combinaison des éléments

précités. Dans le cas d'une combinaison, les éléments combinés sont de préférence de valences différentes. On peut citer plus particulièrement la combinaison fer/cobalt.

La perovskite de formule (1) peut être dopée. On entend par là que la terre rare Ln peut être en partie substituée par un cation monovalent ou divalent. Ce cation peut être choisi parmi les alcalins et les alcalino-terreux. Plus particulièrement, le cation peut être le sodium, le potassium, le lithium, le calcium, le magnésium, le strontium et le baryum. Le strontium est un dopant préféré. Les produits ainsi dopés peuvent avoir des propriétés catalytiques améliorées.

La quantité de cation substituant est en générale d'au plus 50% et elle peut varier par exemple entre environ 1% et environ 50%, cette quantité étant exprimée par le rapport atomique cation/(cation + Ln).

A titre d'exemple, on peut citer comme composés constituant les dispersions de l'invention, ceux de formule  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{LaMn}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ,  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ,  $\text{LaFe}_{1-u-v}\text{Co}_u\text{Pd}_v\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-u-v}\text{Co}_u\text{Pd}_v\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-u}\text{Pd}_u\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-u}\text{Pd}_u\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ ,  $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{LaCuO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{PrCoO}_3$ ,  $\text{PrMnO}_3$ ,  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ .

La structure perovskite bien cristallisée des colloïdes des dispersions de l'invention est observable par diffraction des rayons X. Cette structure perovskite cristallisée peut être par exemple mise en évidence par diffraction X sur les colloïdes solides récupérés soit par séchage à basse température ( $T < 60^\circ\text{C}$ ) des dispersions colloïdales, soit par ultracentrifugation de celles-ci.

Les tailles des particules colloïdales qui constituent les sols de l'invention sont susceptibles de varier dans une large gamme. Ainsi, les particules peuvent présenter un diamètre moyen d'au plus 500 nm, plus particulièrement d'au plus 200 nm et compris notamment entre 5 et 200 nm, plus particulièrement entre 5 et 30 nm et encore plus particulièrement entre 5 et 20 nm. Ce diamètre est déterminé par comptage photométrique à partir d'une analyse par METHR (Microscopie Electronique par Transmission à Haute Résolution) et par technique cryo-MET. Cette technique permet d'observer les échantillons maintenus congelés dans leur milieu naturel qui est soit l'eau soit un solvant organique. La congélation s'effectue sur des films minces d'environ 50 à 100 nm d'épaisseur soit dans l'éthane liquide pour les échantillons aqueux soit dans l'azote liquide pour les autres.

Les colloïdes peuvent en outre être monodisperses en taille.

Ils peuvent se présenter en outre sous diverses morphologies.

## 4.

Généralement la morphologie est de type isotrope, c'est à dire que les colloïdes présentent un rapport  $m = L/l$  inférieur à 3, L représentant la plus grande longueur et l la plus petite dimension (largeur ou épaisseur).

La morphologie peut être de type anisotrope, c'est à dire que les  
5 colloïdes présentent un rapport m supérieur à 5, plus particulièrement supérieur à 10 et encore plus particulièrement supérieur à 25. Des morphologies anisotropes peuvent être présentées par des colloïdes sous forme de plaquettes ou de fibres. On notera ici et pour le reste de la description que c'est dans le cas des colloïdes à morphologie anisotrope que  
10 les colloïdes peuvent présenter généralement la taille la plus élevée, c'est à dire dans une gamme comprise entre 200 nm et 500 nm.

Les dispersions de l'invention présentent une valeur de pH qui peut varier dans une certaine gamme. Elles peuvent présenter par exemple une valeur de pH comprise entre 4 et 8,5, de préférence entre 4 et 6,5.

15 Les dispersions de l'invention peuvent présenter une concentration dans une large gamme, par exemple d'au moins 5 g/l, de préférence d'au moins 100 g/l, cette concentration étant exprimée en masse de perovskite.

Enfin, les dispersions selon l'invention peuvent être des dispersions aqueuses, la phase continue étant l'eau, ou des dispersions dans une phase  
20 continue qui peut être constituée par un mélange eau/solvant organique miscible à l'eau ou encore des dispersions dans un solvant organique miscible à l'eau.

On peut citer comme exemple de solvants, les alcools comme le méthanol ou l'éthanol, les glycols comme l'éthylène glycol, les dérivés acétates  
25 des glycols comme le monoacétate d'éthylène glycol, les éthers de glycols, les polyols ou les cétones.

Les dispersions, selon les modes de réalisation préférentiels de l'invention, sont des dispersions stables vis à vis de la décantation sur des périodes supérieures à 6 mois.

30 Le procédé de préparation de la dispersion de l'invention va maintenant être décrit.

Comme indiqué plus haut, ce procédé comporte une première étape dans laquelle on met en présence une perovskite de formule (1) avec un acide spécifique.

35 Comme perovskite, on peut utiliser toute perovskite cristallisée répondant à la formule (1). Toutefois, la taille des cristallites élémentaires ou des domaines organisés de cette perovskite doit être d'au plus 500 nm, notamment d'au plus 200 nm. Cette taille doit être de préférence d'au plus 100

nm, avantageusement d'au plus 40 nm et encore plus avantageusement d'au plus 30 nm. Une taille de cristallite d'au plus 500 nm ou 200 nm est nécessaire pour pouvoir obtenir une dispersion colloïdale et la taille des colloïdes sera d'autant plus faible que la taille des cristallites de la perovskite de départ sera faible.

Il est précisé ici et pour l'ensemble de la description que la taille des cristallites élémentaires ou des domaines organisés est déterminée d'une manière connue à partir des diagrammes de diffraction des rayons X. Ainsi, cette détermination peut être effectuée sur le premier pic à bas angle, d'intensité significative. Plus précisément, ce premier pic à bas angle correspond à  $2\Theta$  = environ  $23^\circ$  pour des rayonnements Cu ( $K\alpha + K\beta$ ) ou des distances inter-réticulaires de l'ordre de 3,8 à 4,0 Å. Ces valeurs sont, à titre indicatif, de 3,87 Å pour  $\text{LaMnO}_3$ , 3,92 Å pour  $\text{LaFeO}_3$ , et 3,82 Å pour  $\text{LaCoO}_3$ .

La taille des cristallites est alors calculée d'une manière connue par l'équation de Scherrer qui prend en compte la largeur du pic à mi hauteur.

Une telle perovskite peut être préparée par tout moyen connu de l'homme du métier. On peut citer des perovskites préparées par des procédés à basse température mettant en jeu des précipitations humides suivies de calcinations, ou à haute température mettant en jeu des procédés de type combustion flamme, des réactions en phase gaz.

Dans le cas particulier de la préparation de dispersions à colloïdes à morphologie anisotrope, on part d'une perovskite à morphologie anisotrope. Une telle perovskite peut être obtenue en utilisant par exemple pour sa préparation un oxyde anisotrope, notamment  $\text{MnO}_2$  à morphologie anisotrope ou encore un oxy-hydroxyde de Fe de type  $\alpha\text{FeOOH}$  à morphologie anisotrope. Par exemple, on peut utiliser un oxyde  $\text{MnO}_2$  à morphologie anisotrope, comme décrit dans l'article de Xun Wang et Yadong Li, Chem. Eur. Journal, 2003, 9, N°3 page 300-306 pour l'obtention de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .

L'acide avec lequel la perovskite est mise en présence est un acide monovalent qui présente un pka compris entre 2,5 et 5,0. Cet acide est de préférence un acide soluble dans l'eau. Comme acides qui conviennent bien dans le cadre de l'invention, on peut citer l'acide acétique, l'acide formique, l'acide propionique, l'acide monochloracétique. L'acide acétique peut être tout particulièrement utilisé.

La mise en présence se fait habituellement en milieu aqueux avec une solution de l'acide pour obtenir une suspension.

La concentration de l'acide dans la solution n'est pas critique et elle peut varier dans de larges proportions. Cependant, cette concentration est, de

préférence, choisie de manière que la suspension obtenue puisse constituer aussi une phase liquide suffisamment importante pour permettre de réaliser une attaque dans de bonnes conditions d'agitation lors de l'étape suivante de chauffage du procédé. Ainsi, cette concentration peut être comprise entre 0,05 M et 5 M.

La quantité d'acide utilisée est généralement telle que le rapport molaire  $H^+$ / perovskite soit compris entre 0,05 et 20, plus particulièrement entre 0,05 et 5. En fait, cette quantité doit être choisie de manière que l'attaque, qui a lieu au cours du procédé, de la perovskite par l'acide soit une attaque ménagée.

Une quantité trop faible d'acide risque de ne pas permettre d'obtenir une dispersion colloïdale alors qu'une quantité trop importante risque de conduire à la formation de trop d'espèces ioniques. La mise en présence avec l'acide se fait habituellement à température ambiante, c'est à dire comprise entre 15°C et 25°C. Elle peut se faire par addition de la perovskite dans une solution de l'acide ou encore par mise en suspension de la perovskite dans l'eau puis addition de l'acide en quantité adéquate.

Selon une variante du procédé, la perovskite peut être broyée préalablement à sa mise en présence avec l'acide. Divers types de broyage peuvent être utilisés par exemple le broyage à sec de type jet d'air ou de préférence le broyage humide par exemple à l'aide d'un broyeur à billes ou broyeur BALL MILL. Les billes de broyeur peuvent être en  $Al_2O_3$  ou en zircon, de taille moyenne centrée sur environ 0,2 à 1,0 mn, de préférence de 0,2 à 0,8 mn. Le temps de broyage peut varier de 2 mn à 45 mn.

La deuxième étape du procédé consiste à soumettre le mélange obtenu à l'issue de la première étape à un traitement thermique. Ce traitement thermique permet l'attaque de la perovskite par l'acide et il se fait par chauffage à une température comprise entre 50°C et 200°C. Ce traitement peut se faire dans une enceinte close par exemple dans un réacteur fermé du type autoclave. La température du traitement thermique est fonction de la solubilité de la perovskite de départ. Cette température pourra aussi être adaptée en fonction de la concentration en acide et du rapport  $H^+$ / perovskite de la solution utilisée dans la première étape.

La durée du traitement est variable et est d'autant plus courte que la température est élevée.

L'étape suivante éventuelle du procédé est une étape de purification. Elle vise en fait à éliminer les espèces ioniques ou/et colloïdales parasites présentes dans la suspension obtenue à l'issue du traitement thermique.

Cette étape peut être conduite de différentes manières suivant le type de suspension issue du traitement thermique.

Dans certains cas, il est possible d'obtenir directement à l'issue de ce traitement une dispersion colloïdale. Toutefois, dans de tels cas, la purification  
5 est utile pour augmenter la stabilité de la dispersion. Cette purification peut se faire par ultrafiltration notamment. La dispersion est mise à ultrafiltrer sur une membrane de 3KD par exemple. La purification se fait alors par dilution par de l'eau déminéralisée et concentration par ultrafiltration. La purification est conduite jusqu'à obtenir la diminution de force ionique nécessaire jusqu'à  
10 obtention d'une dispersion colloïdale stable.

Il est également possible de purifier la dispersion par une résine.

On utilise de préférence une résine anionique en combinaison avec une résine cationique.

Le traitement par résine se fait de tout manière appropriée. Les résines  
15 peuvent être mises en contact direct avec la dispersion colloïdale.

Dans d'autres cas, où l'on obtient pas une dispersion colloïdale directement à l'issue du traitement thermique mais une suspension d'un solide dans une phase liquide aqueuse, on sépare le produit solide du milieu réactionnel. Cette séparation peut se faire par toute technique connue, par  
20 exemple par filtration, décantation ou centrifugation.

Le solide ainsi obtenu peut ensuite être remis en suspension dans un milieu liquide, par exemple de l'eau, de manière à donner la dispersion de l'invention. On peut éventuellement renouveler ces opérations de séparation/redispersion si nécessaire. La dispersion obtenue après remise en  
25 suspension dans l'eau peut aussi être purifiée et/ou concentrée par ultrafiltration ou par traitement avec une résine.

Dans le cas d'une dispersion partiellement ou totalement en milieu solvant différent de l'eau, cette dispersion peut être préparée à partir d'une dispersion aqueuse telle qu'obtenue par le procédé qui vient d'être décrit et  
30 par addition du solvant organique du type mentionné plus haut à cette dispersion aqueuse puis distillation pour éliminer l'eau. Différentes variantes du procédé de l'invention vont être décrites ci-dessous. Ces variantes portent sur différentes étapes du procédé et elles peuvent être utilisées seule ou en combinaison. Elles ont comme point commun de permettre d'obtenir des  
35 dispersions dont les colloïdes ont des diamètres moyens faibles, compris dans la gamme de 5 et 30 nm et plus particulièrement de 5 à 20 nm.

La première variante concerne la perovskite de départ utilisée dans la première étape du procédé. Cette perovskite peut être préparée selon un



procédé spécifique. Ce procédé utilise comme produits de départ des sels des éléments Ln et B et, dans le cas de la préparation d'un produit à base d'une perovskite dopée, du ou des cations mono ou divalents. Les sels peuvent être des sels d'acides inorganiques ou organiques, par exemple du type sulfate, nitrate, chlorure ou acétate. On notera que le nitrate et l'acétate conviennent particulièrement bien. Comme sels de cérium, on peut utiliser plus particulièrement l'acétate de cérium III, le chlorure de cérium III ou le nitrate de cérium III ou de cérium IV ainsi que des mélanges de ces sels comme des mixtes acétate/chlorure.

10 Ces sels sont mélangés en milieux aqueux pour former une solution de préférence.

On fait ensuite réagir le mélange avec une base en condition basique de manière à obtenir un précipité.

15 Comme base, on peut utiliser notamment les produits du type hydroxyde. On peut citer les hydroxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux et l'ammoniaque. On peut aussi utiliser les amines secondaires, tertiaires ou quaternaires. Toutefois, les amines et l'ammoniaque peuvent être préférés dans la mesure où ils diminuent les risques de pollution par les cations alcalins ou alcalino-terreux. On peut aussi mentionner l'urée. La base est généralement utilisée  
20 sous forme d'une solution.

La réaction de précipitation se fait en condition basique, c'est à dire supérieur à 7, de préférence supérieur à 9. Dans le cas particulier de la préparation de perovskites dopées, notamment par les cations strontium, calcium et magnésium, ce pH peut être plus élevé, par exemple d'au moins 12.

25 Le précipité obtenu à l'issue de la réaction est séparé du milieu réactionnel. Cette séparation peut se faire par toute technique connue, par exemple par filtration, décantation ou centrifugation. Le produit séparé peut être lavé par exemple en étant remis en suspension dans l'eau puis de nouveau séparé. Le produit obtenu est ensuite calciné à une température d'au moins 450°C. Cette température peut ainsi être comprise entre 450°C et  
30 1200°C, plus particulièrement entre 500°C et 900°C.

Cette calcination se fait généralement sous air.

La durée de la calcination peut être par exemple comprise entre 1 et 10 heures. Cette durée est habituellement d'autant plus faible que la température de calcination est élevée. La température et la durée de calcination sont fixées  
35 pour permettre obtenir un produit présentant une structure perovskite dont la taille des cristallites élémentaires est faible, c'est à dire d'au plus 60 nm de préférence, cette taille des cristallites élémentaires étant déterminée par

diffraction des rayons X comme indiqué précédemment. Il est à noter que, selon un mode de réalisation particulier du procédé de préparation spécifique de la perovskite selon la première variante qui vient d'être décrite, la calcination peut être du type flash. Par calcination flash, on entend  
5 l'introduction directe d'un produit à calciner dans un four préalablement mis en température. Dans ces conditions, la vitesse de montée est instantanée. Un exemple de calcination flash industrielle est une calcination dans un four de type four tunnel. Dans ce cas, la température de calcination est plus élevée que celle donnée plus haut. Elle peut ainsi être comprise entre 800°C et  
10 1200°C sur une durée courte de l'ordre de quelques minutes seulement, par exemple entre 1 et 15 minutes. La perovskite ainsi obtenue peut ensuite être broyée comme indiqué plus haut.

Selon une autre variante du procédé de l'invention, on forme un mélange aqueux de départ de sels des éléments Ln et B avec un rapport Ln/B en sur-  
15 stoechiométrie. De préférence, cette sur-stoechiométrie est fixée de manière que le rapport atomique Ln/B vérifie la relation  $1 < \text{Ln/B} \leq 1,25$ .

Selon une troisième variante, lors de la réaction ou à l'issue de la réaction des sels des éléments Ln et B avec la base, et avant la calcination, on ajoute au milieu réactionnel ou au milieu issu de la réaction respectivement, au  
20 moins un composé organique choisi parmi les acides carboxyliques, les amino-acides, les acides polyacryliques et leurs sels et les alkylamines. Lorsque le composé organique est rajouté lors de la réaction avec la base, le composé organique peut être introduit soit dans la solution de base, soit dans la solution de sels des éléments Ln et B. Dans le cas de l'utilisation de deux ou  
25 plusieurs composés organiques, ceux-ci peuvent être ajoutés ensemble ou séparément à différents moments.

En ce qui concerne les acides carboxyliques, on peut utiliser notamment les acides mono- ou dicarboxyliques aliphatiques et parmi ceux-ci plus particulièrement les acides saturés. On peut utiliser aussi des acides gras et  
30 plus particulièrement les acides gras saturés. On peut citer ainsi notamment l'acide laurique. Comme acides dicarboxyliques, on peut mentionner les acides oxalique et succinique.

Parmi les acides carboxyliques, on peut aussi employer les acides-phénols comme l'acide salicylique. On peut aussi utiliser les acides-alcools  
35 comme l'acide citrique.

Les sels des acides précités peuvent aussi être utilisés.

L'acide-amino peut être plus particulièrement un acide aminé aliphatique comme l'acide aminocaproïque. Ce peut être aussi un acide-amino naturel

comme la lysine, l'arginine, l'alanine, l'acide aspartique, l'acide glutamique. Là encore, les sels de ces acides peuvent aussi être utilisés.

Il est aussi possible d'utiliser les acides polyacryliques et leurs sels comme le polyacrylate de sodium, et plus particulièrement ceux dont la masse  
5 moléculaire en poids est comprise entre 2000 et 5000.

La quantité de composé organique est de préférence choisie de manière que le rapport molaire composé organique/perovskite soit compris entre 0,1 et 1 lorsque ce composé est rajouté lors de la réaction entre les sels Ln et B et la base. Lorsqu'il est rajouté à l'issue de la réaction entre les sels et la base, la  
10 quantité de composé organique est de préférence choisie de manière à ce que le rapport massique composé organique/perovskite soit compris entre 1 et 60%. Le milieu auquel on a ajouté le composé organique peut être éventuellement soumis à un broyage.

Ce broyage peut être réalisé de différentes manières.

15 Une première manière consiste à réaliser un broyage à haute énergie du type broyage humide. Un tel broyage se fait sur le précipité humide obtenu à l'issue de l'étape de réaction avec la base et qui a été séparé du milieu de réaction. Le broyage humide peut se faire dans un broyeur à billes par exemple.

20 Une seconde manière consiste à effectuer un broyage à énergie moyenne en soumettant à un cisaillement une suspension du précipité, par exemple en utilisant un broyeur colloïdal ou une turbine d'agitation. Cette suspension peut être une suspension aqueuse qui a été obtenue après remise en dispersion dans l'eau du précipité obtenu à l'issue de l'étape de réaction  
25 avec la base puis séparation. Ce peut être aussi le milieu réactionnel directement obtenu à la fin de cette même étape après l'addition du composé organique sans qu'il y ait eu une séparation du précipité du milieu liquide.

Il est possible d'obtenir un produit sous forme solide à partir d'une dispersion selon l'invention. Pour cela, on peut faire subir à la dispersion une  
30 évaporation, une centrifugation, une lyophilisation, une ultrafiltration ou une compression osmotique par exemple.

La compression osmotique est une méthode connue dont le principe consiste à équilibrer le potentiel chimique de l'eau à travers une membrane.

35 On procède en disposant la dispersion colloïdale dans un sac à dialyse par exemple en matière cellulosique, ce sac étant placé dans une solution aqueuse dont le potentiel chimique de l'eau est différent de celui de la phase aqueuse de la dispersion. Ceci peut se faire par exemple en utilisant une solution aqueuse de polyéthylène glycol (PEG) ou bien de dextran. La

concentration en PEG ou en dextran fixe la pression osmotique et donc la concentration finale de la dispersion colloïdale. L'évaporation, la centrifugation et l'ultrafiltration peuvent se faire en utilisant tout dispositif approprié. Préférentiellement, on sèche la dispersion par étuvage à basse température, de préférence à une température inférieure à 50°C, ou par utilisation d'un rotavapor.

Les traitements qui viennent d'être mentionnés sont conduit seul ou en combinaison et permettent de passer d'une façon continue d'une dispersion colloïdale à un gel ou une pâte puis à une poudre. Cette pâte ou cette poudre peut éventuellement être séchée.

Cette poudre est redispersable, c'est à dire qu'elle peut être remise en suspension dans l'eau et conduire ainsi à une dispersion colloïdale selon l'invention, avec les caractéristiques décrites plus haut.

Les dispersions de l'invention peuvent être utilisées dans de nombreuses applications. On peut utiliser les colloïdes comme constituants élémentaires pour la préparation de matériaux pour la catalyse notamment pour post combustion automobile ou pour l'oxydation des composés organiques volatiles. On peut également utiliser les colloïdes comme constituants élémentaires pour la préparation de matériaux pour électrolytes solides (membranes à diffusion contrôlée d'ions  $O^{2-}$ , d'ions  $H^+$ ) ou pour électrodes de piles à combustibles.

On peut également utiliser ces colloïdes de perovskite comme charge nanométrique fonctionnelle dans des revêtements à base polymère pour conférer à ces polymères diverses propriétés de catalyse, des propriétés électriques ou des propriétés magnétiques. Les revêtements composites ainsi formés développent alors des propriétés antistatiques ou de compatibilité électromagnétique.

Les dispersions peuvent aussi être employées pour la fabrication de films.

On peut également utiliser ces dispersions colloïdales comme matières premières pour la préparation de fluides électro-rhéologiques ou comme fluide magnéto-rhéologiques.

Des exemples vont maintenant être donnés

#### EXEMPLE 1

Cet exemple concerne la préparation d'une dispersion colloïdale de  $LaMnO_3$ .

Une solution de nitrate de manganèse est obtenue par dissolution de 62,75 g de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $M_w = 250,9$  soit 250 millimoles de Mn) complétée à 500  $\text{cm}^3$  par de l'eau déminéralisée. Une solution de nitrate de lanthane est obtenue par dilution de 146,5 g d'une solution de lanthane de densité 1,686 et 2,88 M en La par de l'eau déminéralisée de manière à obtenir 500  $\text{cm}^3$  de solution (soit 250 millimoles).

La solution de nitrate de manganèse est mélangée à la solution de nitrate de lanthane.

On additionne à température ambiante et de manière instantanée la solution de nitrate de manganèse et de lanthane ainsi obtenue à 650  $\text{cm}^3$  de solution d'ammoniaque 3M sous agitation. Un précipité se forme de manière instantanée. Le pH de la suspension obtenue est de 9,5.

La suspension est centrifugée à 4500 tpm pendant 15 mn. Le culot obtenu est repris par 1000  $\text{cm}^3$  d'eau déminéralisée et mis sous agitation pendant 30 mn. On centrifuge à nouveau pendant 15 mn et le solide obtenu est mis à sécher à température ambiante pendant 16 heures. On sèche de nouveau le solide à 60°C pendant 10 heures.

Le produit est calciné 6 h à 800°C.

Après refroidissement, on détermine par diffraction des rayons X une structure perovskite  $\text{LaMnO}_3$  ( $M_w = 242$  g).

3,02 g de  $\text{LaMnO}_3$  (12,5 millimoles) préparée comme précédemment décrit sont mis à agiter dans 25  $\text{cm}^3$  d'acide acétique 2M pendant 20 mn. Le rapport molaire [acide acétique]/[perovskite] est de 4.

Le mélange est transféré dans un récipient en téflon inséré dans une cellule de traitement hydrothermale (Bombe de Parr). Le traitement hydrothermal est réalisé à 160°C durant 16 heures.

Après refroidissement, on soutire la phase surnageante. Le culot est redispersé sous agitation dans 25  $\text{cm}^3$  d'eau déminéralisée. On obtient une phase colloïdale et un solide. Par cryo microscopie électronique à transmission sur la phase colloïdale, on observe des colloïdes de taille moyenne de 35 nm. Par évaporation de la phase aqueuse continue, on recueille les colloïdes sous forme de poudre solide. Par diffraction des rayons X, le diffractogramme montre la présence d'une phase  $\text{LaMnO}_3$ .

## EXEMPLE 2

Cet exemple concerne la préparation d'une dispersion colloïdale de  $\text{LaMnO}_3$  de faible taille de colloïdes avec utilisation d'acide aminocaproïque.

Une solution de nitrate de manganèse est obtenue par dissolution de 62,75 g de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $M_w = 250,9$  soit 250 millimoles de Mn) complétée à 500  $\text{cm}^3$  par de l'eau déminéralisée. Une solution de nitrate de lanthane est obtenue par dilution de 146,5 g d'une solution de lanthane de densité 1,686 et  
5 2,88 M en La par de l'eau déminéralisée de manière à obtenir 500  $\text{cm}^3$  de solution (soit 250 millimoles).

La solution de nitrate de manganèse est mélangée à la solution de nitrate de lanthane.

19,68 g d'acide amino-6-caproïque ( $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$ ,  $M_w = 131,2$  g Aldrich, sont dissous dans 650  $\text{cm}^3$  de solution d'ammoniaque 3M. Le rapport molaire acide aminocaproïque /  $\text{LaMnO}_3$  est de 0,6.  
10

On additionne à température ambiante et de manière instantanée la solution de nitrate de manganèse et de lanthane ainsi obtenue à 650  $\text{cm}^3$  de solution d'ammoniaque 3M sous agitation. Un précipité se forme de manière  
15 instantanée. Le pH de la suspension obtenue est de 9,0.

La suspension est centrifugée à 4500 tpm pendant 15 mn. Le culot obtenu est repris par 1000  $\text{cm}^3$  d'eau déminéralisée et mis sous agitation pendant 30 mn. On centrifuge à nouveau pendant 15 mn et le solide obtenu est mis à sécher à température ambiante pendant 16 heures. On sèche de  
20 nouveau le solide à 60°C pendant 10 heures.

Le produit est calciné sur un palier de 6 h à 550°C. La réaction est exothermique et produit un léger envol du produit.

Après refroidissement, on détermine par diffraction des rayons X une structure perovskite  $\text{LaMnO}_3$  ( $M_w = 242$  g).

12 g de  $\text{LaMnO}_3$  (50 millimoles) préparée comme précédemment décrit sont mis à agiter dans 75  $\text{cm}^3$  d'acide acétique 2M pendant 20 mn. Le rapport molaire [acide acétique] / [perovskite] est de 3.  
25

Le mélange est transféré dans un récipient en téflon inséré dans une cellule de traitement hydrothermale (Bombe de Parr). Le traitement  
30 hydrothermal est réalisé à 160°C durant 16 heures.

Après refroidissement, on soutire la phase surnageante. Le culot est redispersé sous agitation dans 25  $\text{cm}^3$  d'eau déminéralisée. On obtient une phase colloïdale et un solide. Par cryo microscopie électronique à transmission sur la phase colloïdale, on observe des colloïdes parfaitement individualisés,  
35 monodisperses et de taille moyenne de 10 nm.

Le pH de la dispersion est de 5,1. Par évaporation de la phase aqueuse continue, on recueille les colloïdes sous forme de poudre solide. Par diffraction des rayons X, le diffractogramme montre la présence d'une phase  $\text{LaMnO}_3$ .

## EXEMPLE 3

Cet exemple concerne la préparation d'une dispersion colloïdale de  $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  avec utilisation d'acide laurique.

5 Une solution de nitrate de manganèse est obtenue par dissolution de 62,75 g de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $M_w = 250,9$  soit 250 millimoles de Mn) complétée à 250  $\text{cm}^3$  par de l'eau déminéralisée.

10 Une solution de nitrate de lanthane est obtenue par dilution de 57,6  $\text{cm}^3$  d'une solution de lanthane de densité 1,686 et 2,88 M en La par de l'eau déminéralisée de manière à obtenir 200  $\text{cm}^3$  de solution (soit 166 millimoles de La).

Une solution de nitrate de strontium est obtenue par dissolution de 17,56 g de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  ( $M_w = 211,6$  g) de manière à obtenir 50  $\text{cm}^3$  de solution (soit 83 millimoles de Sr).

15 La solution de nitrate de manganèse et la solution de nitrate de strontium sont mélangées à la solution de nitrate de lanthane.

20 On additionne à température ambiante et à débit contrôlé la solution de nitrates ainsi obtenue à 650  $\text{cm}^3$  d'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEAOH) 34%, 2,43 M sous agitation. Le temps d'addition est de 30 mn. Un précipité se forme de manière instantanée. On laisse mûrir à température ambiante une heure.

La suspension est centrifugée à 4500 tpm pendant 15 mn. Le culot obtenu est repris par 1000  $\text{cm}^3$  d'eau déminéralisée et mis sous agitation pendant 30 mn. On centrifuge à nouveau.

25 Parallèlement, on additionne 27,9 g d'acide laurique dans de l'eau déminéralisée et on ajuste à un volume de 225  $\text{cm}^3$  après ajustement du pH à 9. Le rapport acide laurique /  $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  est de 0,50 en poids. On laisse sous agitation 16 heures.

30 La solution d'acide laurique est additionnée au culot précédemment obtenu. On broie le mélange obtenu avec un broyeur ultraturax pendant 15 mn.

35 Le produit est calciné 6 h à 550°C. On effectue une deuxième calcination du produit de la manière suivante : le produit est introduit de manière instantanée dans un four préalablement porté à 900°C pendant 10mn. Au bout de ce temps, on le retire de manière instantanée.

Par analyse DRX du produit obtenu, on observe principalement une seule phase perovskite . La taille des cristallites déterminée par DRX est de 22 nm.

2,79 g de  $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  (12,5 millimoles) préparée comme précédemment décrit sont mis à agiter dans 25 cm<sup>3</sup> d'acide acétique 2M pendant 20 mn. Le rapport molaire [acide acétique]/[perovskite] est de 4.

Le mélange est transféré dans un récipient en téflon inséré dans une  
5 cellule de traitement hydrothermale (Bombe de Parr). Le traitement hydrothermal est réalisé à 160°C durant 16 heures.

Après refroidissement, on soutire la phase surnageante. Le culot est redispersé sous agitation dans 25 cm<sup>3</sup> d'eau déminéralisée. On obtient une phase colloïdale et un solide. Par cryo microscopie électronique à transmission  
10 sur la phase colloïdale, on observe des colloïdes de taille moyenne de 20 nm. Par évaporation de la phase aqueuse continue, on recueille les colloïdes sous forme de poudre solide. Par diffraction des rayons X, le diffractogramme montre la présence d'une  $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ .

#### 15 EXEMPLE 4

Cet exemple concerne la préparation d'une dispersion colloïdale de  $\text{LaFeO}_3$ .

Une solution de nitrate de lanthane est obtenue par dilution de 146,5 g d'une solution de nitrate de lanthane de densité 1,686 et 2,88 M en La par de  
20 l'eau déminéralisée de manière à obtenir 500 cm<sup>3</sup> de solution (soit 250 millimoles). On additionne à cette solution 101g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Mw = 404 g soit 250 millimoles de Fe) et on laisse sous agitation jusqu'à dissolution complète du sel de fer.

On additionne à température ambiante et de manière instantanée la  
25 solution de nitrate de fer et de lanthane ainsi obtenue à 550 cm<sup>3</sup> de solution d'ammoniaque 3M sous agitation. Un précipité se forme de manière instantanée. Le pH de la suspension obtenue est de 9,0.

La suspension est centrifugée à 4500 tpm pendant 15 mn. Le culot obtenu est repris par 1000 cm<sup>3</sup> d'eau déminéralisée et mis sous agitation  
30 pendant 30 mn. On centrifuge à nouveau pendant 15 mn et le solide obtenu est mis à sécher à température ambiante pendant 16 heures. On sèche de nouveau le solide à 60°C pendant 10 heures.

Le produit est calciné 6 h à 650°C.

Après refroidissement, on détermine par diffraction des rayons X une  
35 structure perovskite  $\text{LaFeO}_3$  (Mw = 243 g).

4,03 g de  $\text{LaFeO}_3$  (16,5 millimoles) préparée comme précédemment décrit sont mis à agiter dans 25 cm<sup>3</sup> d'acide acétique 0,5 M pendant 20 mn. Le rapport molaire [acide acétique]/[perovskite] est de 0,75.



Le mélange est transféré dans un récipient en téflon inséré dans une cellule de traitement hydrothermale (Bombe de Parr). Le traitement hydrothermal est réalisé à 80°C durant 16 heures.

Après refroidissement, on soutire la phase surnageante. Le culot est  
5 redispersé sous agitation dans 25 cm<sup>3</sup> d'eau déminéralisée. On obtient une phase colloïdale et un solide. Par cryo microscopie électronique à transmission sur la phase colloïdale, on observe des colloïdes de taille moyenne de 35 nm. Par évaporation de la phase aqueuse continue, on recueille les colloïdes sous  
10 forme de poudre solide. Par diffraction des rayons X, le diffractogramme montre la présence d'une phase LaFeO<sub>3</sub>.

#### EXEMPLE 5

Cet exemple concerne la préparation d'une dispersion colloïdale de LaCoO<sub>3</sub>.

15 Une solution de nitrate de lanthane est obtenue par dilution de 146,5 g d'une solution de lanthane de densité 1,686 et 2,88 M en La par de l'eau déminéralisée de manière à obtenir 500 cm<sup>3</sup> de solution (soit 250 millimoles). On additionne à cette solution de nitrate de lanthane 72,75 de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Mw = 291,03 g soit 250 millimoles de Co). On laisse sous agitation jusqu'à  
20 dissolution complète du sel de cobalt.

On additionne à température ambiante et de manière instantanée la solution de nitrate de cobalt et de lanthane ainsi obtenue à 630 cm<sup>3</sup> de solution de soude 2M sous agitation. Un précipité se forme de manière instantanée. Le pH de la suspension obtenue est de 11,6.

25 La suspension est centrifugée à 4500 tpm pendant 15 mn. Le culot obtenu est repris par 1000 cm<sup>3</sup> d'eau déminéralisée et mis sous agitation pendant 30 mn. On centrifuge à nouveau pendant 15 mn et le solide obtenu est mis à sécher à température ambiante pendant 16 heures. On sèche de nouveau le solide à 60°C pendant 10 heures.

30 Le produit est calciné par introduction directe dans un four préalablement maintenu à 1000°C. La durée de calcination est de 1 mn 30 sec. et on retire alors instantanément le produit du four.

Après refroidissement, on détermine par diffraction des rayons X principalement une structure perovskite LaCoO<sub>3</sub> (Mw = 246 g) et une phase  
35 minoritaire La<sub>2</sub>CO<sub>5</sub>.

4,92 g de LaCoO<sub>3</sub> (20 millimoles) préparée comme précédemment décrit sont mis à agiter dans 25 cm<sup>3</sup> d'acide acétique 0,1 M pendant 20 mn. Le rapport molaire [acide acétique]/[perovskite] est de 0,2.

Le mélange est transféré dans un récipient en téflon inséré dans une cellule de traitement hydrothermale (Bombe de Parr). Le traitement hydrothermal est réalisé à 80 °C durant 16 heures.

Après refroidissement, on soutire la phase surnageante. Le culot est redispersé sous agitation dans 25 cm<sup>3</sup> d'eau déminéralisée. On obtient une phase colloïdale et un solide. Par cryo microscopie électronique à transmission sur la phase colloïdale, on observe des colloïdes de taille moyenne de 25 nm. Par évaporation de la phase aqueuse continue, on recueille les colloïdes sous forme de poudre solide. Par diffraction des rayons X, le diffractogramme montre la présence d'une phase LaCoO<sub>3</sub>.

#### EXEMPLE 6

Cet exemple concerne la préparation d'une dispersion colloïdale de LaMnO<sub>3</sub> dont les colloïdes sont anisotropes.

1) Dans un premier temps on prépare une perovskite anisotrope de la manière suivante.

Dans un becher, on ajoute 4,225 g de MnSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O (Mw= 153 g soit 27 mM de Mn) et 17,1 g de persulfate d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) (Mw= 228 g soit 75 mM) dans un volume de 50 ml par addition d'eau distillée. On met sous agitation jusqu'à dissolution complète des sels.

La solution est versée dans un récipient téflon d'un autoclave (Bombe de Parr). On porte alors l'ensemble à 140°C pendant 16 heures.

Le solide obtenu est récupéré par centrifugation, puis mis en contact avec 300 ml de solution NH<sub>4</sub>OH 1M. On laisse sous agitation pendant 2 heures. On centrifuge de nouveau et le solide est lavé par 300 cm<sup>3</sup> d'eau déminéralisée ajustée à pH 7 par une solution d'HNO<sub>3</sub>. On récupère le solide par centrifugation et on laisse sécher à température ambiante pendant 48 heures. Par diffraction des rayons X, le spectre met en évidence une structure  $\alpha$  MnO<sub>2</sub>. Par microscopie électronique à transmission, on observe la présence d'objets sous forme anisotrope de type fibres (L = 0,500  $\mu$ m, l = 0,020  $\mu$ m).

10 g de cette poudre de  $\alpha$  MnO<sub>2</sub> sont alors imprégnés par la technique d'imprégnation à sec par une solution de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Ainsi, 28 cm<sup>3</sup> de solution de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> à 0,51 M en La<sup>3+</sup> sont ajoutés aux 10 g de  $\alpha$  MnO<sub>2</sub>, malaxés à l'aide d'une spatule jusqu'à obtenir une pâte. On laisse sécher à température ambiante une nuit, puis on calcine à 650°C pendant 6 heures. Cette opération d'imprégnation est renouvelée jusqu'à obtenir un rapport (La/Mn)<sub>mole</sub>=1. Par DRX, on observe la formation de la phase LaMnO<sub>3</sub>. Par microscopie

électronique à transmission, on observe des fibres anisotropes de longueur  $L = 0,5 \mu\text{m}$  et de largeur  $l = 0,02 \mu\text{m}$ .

2) On prépare ensuite une dispersion selon l'invention de la manière suivante.

- 5        10 g de  $\text{LaMnO}_3$  et 40 ml d'acide acétique 1M sont placés dans une bombe de Parr. Le rapport molaire acide/perovskite est de 1. L'ensemble est porté à  $140^\circ\text{C}$  pendant 16 heures. On centrifuge et on repulpe par de l'eau déminéralisée à 120 ml. La phase surnageante est colloïdale et contient des fibres de  $\text{LaMnO}_3$  de dimensions  $L = 0,5 \mu\text{m}$  et  $l = 0,02 \mu\text{m}$ .

## REVENDEICATIONS

- 1- Dispersion colloïdale d'un composé de terre rare, caractérisée en ce que le  
5 composé de terre rare est sous forme de colloïdes de structure perovskite et de formule



dans laquelle :

Ln est au moins une terre rare autre que le cérium seul;

- 10 B est au moins un élément choisi dans le groupe comprenant les éléments de numéro atomique de 22 à 31, de 40 à 51, de 73 à 83 et l'aluminium.

- 2- Dispersion selon la revendication 1, caractérisée en ce que la terre rare Ln est en partie substituée par un cation monovalent ou divalent, plus  
15 particulièrement un cation choisi parmi les alcalins et les alcalino-terreux.

3- Dispersion selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que Ln est le lanthane ou le lanthane en combinaison avec le cérium.

- 20 4- Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'élément B est choisi parmi le fer, le manganèse, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le chrome, le palladium, le platine et le cuivre.

- 5- Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce  
25 que les colloïdes présentent un diamètre moyen compris entre 5 et 200 nm, plus particulièrement entre 5 et 30 nm.

6- Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une phase liquide qui est l'eau.

30

7- Dispersion selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend une phase liquide qui est constituée par un mélange eau/solvant organique miscible à l'eau ou par un solvant organique miscible à l'eau.

- 35 8- Procédé de préparation d'une dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on met en présence une perovskite de formule (1) et présentant des cristallites élémentaires de taille d'au plus 500nm avec un acide monovalent présentant un pka compris entre 2,5 et 5,0;
  - on chauffe le mélange obtenu à une température comprise entre 50°C et 200°C;
  - on purifie si nécessaire le milieu réactionnel obtenu.
- 9- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on utilise comme acide monovalent l'acide acétique.
- 10- Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce qu'on fait réagir la perovskite avec l'acide monovalent dans une quantité telle que le rapport molaire  $H^+$ / perovskite soit compris entre 0,05 et 20, plus particulièrement entre 0,05 et 5.
- 11- Procédé selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisé en ce qu'on utilise une perovskite obtenue par un procédé dans lequel on forme un mélange aqueux de sels des éléments Ln et B, et, éventuellement, du cation monovalent ou divalent précité; on fait réagir ledit mélange avec une base en condition basique ce par quoi on obtient un précipité; on calcine le précipité obtenu à une température d'au moins 450°C.
- 12- Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'on on forme un mélange aqueux de sels des éléments Ln et B avec un rapport Ln/B en sur-stœchiométrie.
- 13- Procédé selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que lors de la réaction ou à l'issue de la réaction des sels des éléments Ln et B avec la base, et avant la calcination, on ajoute au milieu réactionnel ou au milieu issu de la réaction un composé organique choisi parmi les acides carboxyliques, les amino-acides, les acides polyacryliques et leurs sels et les alkylamines.
- 14- Procédé selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé en ce qu'on fait subir au précipité une calcination flash à une température comprise entre 800°C et 1200°C.
- 15- Composition sous forme solide, caractérisée en ce qu'elle est obtenue par évaporation, lyophilisation, centrifugation, ultrafiltration ou compression

osmotique d'une dispersion selon l'une des revendications 1 à 7 ou une dispersion obtenue par un procédé selon l'une des revendications 8 à 14.